

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

☒ Select All  
☒ Clear Selections

☐ Print/Save Selected

☐ Send Results

Format  
☒ Display Selected ☐ Free

# 1. ☐ 13/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0008774013

WPI Acc no: 1998-317705/199828

XRAM Acc no: C1998-098163

XRPX Acc No: N1998-249300

Resin for positive photoresist used for photomicrofabrication of semiconductors - comprises pyran derivative-based recurring units

Patent Assignee: KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO LTD (KOKU-N); KUNHOSEOKYUI WAHAKUJUSHIKUHESA (KUNH-N)

Inventor: KIM G D; KIM K; KIM K D; KIM S; KIM S J; LEE E; LEE E G; PARK J; PARK J H; PARK S; PARK S Y

Patent Family ( 5 patents, 3 countries )

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
JP 10115928	A	19980506	JP 1997251648	A	19970917	199828	B
US 5882835	A	19990316	US 1997932415	A	19970917	199918	E
KR 1998022329	A	19980706	KR 199641435	A	19960921	199925	E
JP 3007596	B2	20000207	JP 1997251648	A	19970917	200012	E
KR 185319	B1	19990515	KR 199641435	A	19960921	200053	E

Priority Applications (no., kind, date): KR 199641435 A 19960921

Patent Details

Patent Number	Kind	Lang	Pgs	Draw	Filing Notes
JP 10115928	A	JA	6	0	
KR 1998022329	A	KO		0	
JP 3007596	B2	JA	6		Previously issued patent JP 10115928

## Alerting Abstract JP A

Claimed resin comprises a recurring unit of the formula (I) with the average mol. wt. (polystyrene-equivalent basis) of 2000 - 1 000 000. In formula (I), R1 = H, methyl; R2, R3 = H, halo, alkyl, alkoxy; R4 = acetate, t-butoxycarbonyl, benzyl, trialkylsilyl, alkyl; k + l = 1.

Also claimed is the positive photoresist composite of a chemical amplification type comprising: (1) the resin specified above; and (2) an acid generator releasing an acid with the exposure to a radiation.

Preferably photo acid generators are triphenyl sulphonium triflate, diphenyl(4-tert-butylphenyl) sulphonium triflate, phenyl-bis(trichloromethyl)-s-triazine, etc..

USE - It is used for photomicrofabrication of semiconductor devices.

ADVANTAGE - The photoresist is not subjected to prebaking deactivation, i.e. is independent of exposure-baking time interval, and has a good pattern-forming property.

Title Terms /Index Terms/Additional Words: RESIN; POSITIVE; PHOTORESIST; PHOTO; MICRO; FABRICATE; SEMICONDUCTOR; COMPRISE; PYRAN; DERIVATIVE; BASED; RECURRENCE; UNIT

Class Codes

International Patent Classification

IPC	Class Level	Scope	Position	Status	Version Date
C08F-212/12; G03F-007/004; G03F-007/039			Main		"Version 7"
C08F-012/22; C08F-016/02; C08F-016/12; C08F-212/34; G03C-001/053; H01L-021/027			Secondary		"Version 7"

US Classification, Issued: 430170000, 430270100, 430905000, 522031000, 522057000, 522059000, 525328800, 525333300, 525284000, 526313000

File Segment: CPI, EngPI: EPI

DWPI Class: A13; A89; G08; L03; U11; P83; P84

Manual Codes (EPI/S-X): U11-A06A

Manual Codes (CPI/A-N): A04-A; A04-C; A08-M08; A12-E07C; A12-L02B2; G06-D06; G06-F03C; G06-F03D; L04-C05

Derwent WPI (Dialog® File 352) (c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

# 2. ☐ 13/5/2 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0005609132

WPI Acc no: 1991-217557/199130

XRAM Acc no: C1991-094346

Mfr. of hydrolysed keratin material - comprises redn. of keratin in aq. solvent using mercaptan and hydrolysing using proteolytic enzyme

Patent Assignee: SEIWA KASEI CO LTD (SEIX)

Inventor: KAMIMURA Y; SHINTANI H; YOSHIOKA K

## Patent Family ( 2 patents, 1 countries )

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
JP 3007596	A	19910114	JP 1989143321	A	19890606	199130	B
JP 2777196	B2	19980716	JP 1989143321	A	19890606	199833	E

Priority Applications (no., kind, date): JP 1989143321 A 19890606

## Patent Details

Patent Number	Kind	Lang	Pgs	Draw	Filing Notes
JP 2777196	B2	JA	5		Previously issued patent JP 03007596

## Alerting Abstract JP A

A hydrolysed keratin having a mercapto gp. is mfd. by (1) reducing keratin by a mercaptan in an aq. solvent, while reducing the liq. electrolytically to reduce the oxide of the mercaptan, which has been generated when keratin has been reduced by the mercaptan, into a mercaptan, and (2) hydrolysing the reduced keratin with a proteolytic enzyme.

Pref. the mercapto gp. of the hydrolysed keratin material is oxidised to generate a disulphide bond. Keratin, pref. wool, is reduced by being stirred in an aq. soln. of a mercaptan as a reductant, e.g. thioglycolic acid or mercapto ethanol, which has been adjusted at alkalinity at 0-40 deg. C, to generate a mercapto gp. A proteolytic enzyme is e.g. pepsin, papain or subtilisin.

USE/ADVANTAGE - The hydrolysed keratin material contg. cysteine is obtd. efficiently. The problem of treatment of the waste liq. is dissolved, because a chelating agent is not added repeatedly in the reducing liq. and because the liq. can be recycled.

Title Terms /Index Terms/Additional Words: MANUFACTURE; HYDROLYSIS; KERATIN; MATERIAL; COMPRISE; REDUCE; AQUEOUS; SOLVENT; MERCAPTAN; PROTEOLYTIC; ENZYME

## Class Codes

## International Patent Classification

IPC	Class Level	Scope	Position	Status	Version Date
C12P-021/06			Main		"Version 7"
A61K-007/00; A61K-007/06; C07K-015/20			Secondary		"Version 7<

File Segment: CPI

DWPI Class: D16

Manual Codes (CPI/A-N): D05-A02C

Derwent WP1 (Dialog® File 352); (c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All	<input type="checkbox"/> Print/Save Selected	<input type="button" value="Send Results"/>	<input type="button" value="Display Selected"/>	<input type="button" value="Format Free"/>
<input checked="" type="checkbox"/> Clear Selections				

© 2007 Dialog, a Thomson business

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-7596

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 12 P 21/06  
// A 61 K 7/00

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成3年(1991)1月14日

J  
K  
X8214-4B  
8413-4C  
8413-4C  
8413-4C  
8314-4C  
8619-4HC 07 K 7/06  
15/20

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭発明の名称 ケラチン加水分解物の製造方法

⑮特 願 平1-143321

⑯出 願 平1(1989)6月6日

⑰発明者 吉 岡 一 成 大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号 株式会社成和化成内  
⑱発明者 上 村 洋 一 大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号 株式会社成和化成内  
⑲発明者 新 谷 博 大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号 株式会社成和化成内  
⑳出 願 人 株式会社成和化成 大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号  
㉑代 理 人 弁理士 三輪 鐵雄

## 明 細 書

〔産業上の利用分野〕

## 1. 発明の名称

ケラチン加水分解物の製造方法

本発明はケラチン加水分解物の製造方法に関する。

## 2. 特許請求の範囲

〔従来の技術〕

(1) ケラチンを水系溶媒中でメルカプタン類により還元し、ついでタンパク加水分解酵素により加水分解する分子中にメルカプト基を有するケラチン加水分解物の製造方法において、

ケラチンに含まれるシスチンのジスルフィド結合(SS結合)をメルカプタン類により還元して、ジスルフィド結合を開裂し、メルカプト基(-SH基)を生成させて、シスチンをシステインに変換し、ついでタンパク加水分解酵素により、メルカプト基を保持しつつケラチンを加水分解して、分子中にメルカプト基を有する水溶性のケラチン加水分解物を製造する方法は、既に特公昭55-38358号公報において明らかにされている。

上記のケラチンを水系溶媒中でメルカプタン類により還元する際に、上記還元液に電解還元を行い、ケラチンがメルカプタン類により還元されることによって生成したメルカプタン類の酸化物を、上記電解還元によりメルカプタン類に還元することを特徴とするケラチン加水分解物の製造方法。

しかしながら、ケラチンにメルカプタン類を加えて還元しただけでは、かなりの不溶成分が残り、水に可溶性ケラチン還元物の収量が少なく、また、ケラチンを還元するには、ケラチンのジスルフィド結合に対して、通常、化学当量で数10~100倍の過剰の還元剤を必要とし、また尿素や塩酸グアニジンなどのタンパク変性剤を必要とする。

(2) 請求頁1に記載の方法によって得られたケラチン加水分解物のメルカプト基を酸化して、ジスルフィド結合を生成させることを特徴とするケラチン加水分解物の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

もっとも、還元剤としてジチオスレイトールやヒドロキシメチルフォスフィンなどの特に還元効率の高いと言われている試薬を用いる場合には、還元剤量を低減することができるが、それでもコストが非常に高くなる。

また、大量の悪臭を有するメルカプタン類や高COD、BODのタンパク変性剤を含む廃液の処理も、実用上大きな問題となる。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記のように、分子中にメルカプト基を有するケラチン加水分解物を製造する場合には、その還元工程におけるケラチン還元物の収率が低く、その結果、分子中にメルカプト基を有するケラチン加水分解物の収率が低くなり、しかも大量の還元剤やタンパク変性剤を必要とし、その廃液処理にも実用上大きな問題を有していた。

したがって、本発明は、上記の分子中にメルカプト基を有するケラチン加水分解物の製造方法において、その還元工程で生じる諸問題を解決し、高収率で分子中にメルカプト基を有するケラチン

加水分解物を得ることができ、しかも、還元に用いるメルカプタン類の使用量を低減できる製造方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、分子中にメルカプト基を有するケラチン加水分解物の製造方法において、ケラチンを水系溶媒中でメルカプタン類により還元する際に、上記還元液に電解還元を行い、ケラチンがメルカプタン類により還元されることによって生成したメルカプタン類の酸化物（ジチオ化合物）を、上記電解還元によってメルカプタン類に還元することにより、上記目的を達成したものである。

上記のようにメルカプタン類によりケラチンの還元が行われている液（本発明においては、これを還元液という）を電解還元することによって、分子中にメルカプト基を有するケラチン加水分解物を高収率で得ることができ、かつ還元に用いるメルカプタン類の使用量を低減できるのは、次の理由によるものである。

すなわち、ケラチンが還元される反応は、可逆

的平衡反応であるため、ケラチンを還元することによって生成したメルカプタン類の酸化物（ジチオ化合物）を電解還元によってメルカプタン類に還元し、ケラチンの還元が行われている還元液中のメルカプタン類の酸化物（ジチオ化合物）の濃度が低減すると（実質的に常になりとなる）、穏やかな条件下でもケラチンを従来より速い速度で還元することができるようになる。また、還元剤のメルカプタン類が作用し得るケラチン中のジスルフィド結合部位を実質的に100%近く還元することができるようになる。

また、従来では、ケラチンの還元が行われている還元液中の溶存酸素により、還元剤のメルカプタン類や一旦還元されたケラチンが酸化されて、ジチオ化合物に逆戻りする現象が見られたが、本発明では、電解還元により、常時還元が行われるので、溶存酸素によるメルカプタン類の酸化や一旦還元されたケラチンの酸化が実質的に防止される。

したがって、従来では、還元液中の溶存酸素を

該還元液中から追い出すためにチッ素ガスなどの不活性ガスを還元液中に吹き込んだり、あるいは溶存酸素による酸化を促進する微量の重金属イオンを封鎖するためにEDTAなどのキレート剤を添加することなどが行われていたが、本発明によれば、それらが不要になる。

また、系中に溶解したケラチンとメルカプタン類との反応によって生成するジスルフィド化合物も、電解還元により還元されるので、還元以後の処理によるメルカプタン類の除去が完全に行えるため、生成物にメルカプタン臭が残らない。

さらに、本発明によれば、反応に用いた還元液は、反応後もその液に含まれているメルカプタン類が酸化されていないために、必要に応じてメルカプタン類を追加したり、あるいはpH調整などの処理によって繰り返し使用することができる。

メルカプタン類を含む液は、通常メルカプタン類特有の悪臭があり、また尿素などのタンパク変性剤が用いられる場合には、COD、BODが高く、その廃液処理に多大の問題を生じることにな

ったが、本発明によれば、還元剤を繰り返し使用することができるので、廃液処理面での問題も解消される。

電解還元においては、還元は陰極で生じ、酸化は陽極で生じる。したがって、本発明のように還元を目的とするときには、陰極槽に前記の還元液（メルカプタン類によりケラチンの還元が行われている液）を入れ、陽極槽には電解質（たとえば硫酸（濃度3%））を入れ、両者の間をイオン交換膜などで隔離することによって電解還元が行われる。このような目的に使用する電解還元装置としては、たとえば湯浅アイオニクス社製のMARK-IL2室流動型電解装置がある。電解還元時の条件は、装置の規模、特に陰極の実質表面積や流速、装置の規模と液量の関係、さらには還元によって陰極から発生する水素ガスの泡による効率の低下などによっても異なるが、通常、0.5~30 Aの電流値で、8~100時間程度の条件下で電解還元が行われる。

本発明を実施するに際し、ケラチンとしては、

どの菌産性の中性タンパク加水分解酵素などがあげられる。

ケラチンの還元は、ケラチンをアルカリ域に調整したメルカプタン類（還元剤）の水溶液に入れ、攪拌下に、0~40℃の温度でケラチン中のシステインのジスルフィド結合を還元切断してメルカプト基を生成させることによって行われる。

この還元時の反応液（つまり、還元液）の液性はpH 8~11に保つのが望ましく、そのため、還元時に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアなどのアルカリ剤を液中に添加して、液性を上記pHに調整するのが好ましい。

タンパク加水分解酵素による加水分解は、ペプシンなどの酸性タンパク加水分解酵素を用いる場合はpH 1~4の範囲に調整し、パバインなどの中性タンパク加水分解酵素を用いる場合はpH 4~10の範囲に調整して、通常、30~60℃の温度で3~48時間の反応時間で行われる。

通常、タンパク加水分解酵素による加水分解では、電解還元後の反応液を透析に付して、残存す

羊毛などの獣毛、毛髪、羽毛、爪、角、蹄などを構成するケラチンがいずれも使用可能であるが、入手が容易であるという観点から、羊毛が特に好ましい。

本発明において還元剤として使用するメルカプタン類としては、たとえばチオグリコール酸またはその塩、メルカプトエタノール、チオグリセリン、チオサルチル酸、ピリチオン、システアミン、塩酸システアミンなどのシステアミンまたはその塩、グリセリンモノグリセリド、チオリンゴ酸、チオ乳酸、ジチオスレイトールなどがあげられる。これら以外にも、分子量200~300程度までのメルカプタン類であれば使用することができる。

また、本発明において還元後の加水分解に使用するタンパク加水分解酵素としては、たとえばペプシン、プロクターゼA、プロクターゼBなどの酸性タンパク加水分解酵素、パバイン、プロメライン、サーモライシン、トリプシン、プロナーゼ、キモトリプシンなどの中性タンパク加水分解酵素、スブチリシン、スタフィロコカスプロテアーゼな

る還元剤を除去してから、pH調整をし、タンパク加水分解酵素により加水分解するが、スブチリシンなどのように、酵素が還元剤の存在下でも活性を失わない場合には、メルカプタン類を溶解した液にケラチンと酵素を同時に添加し、電解還元を行うと同時に加水分解を行うこともできる。

得られるケラチン加水分解物は、通常、平均分子量200~20,000の範囲にされる。これはその範囲のものが毛髪への吸着性や皮膚への親和性が優れていることと、水溶性であって取扱いが容易であるからである。

上記のようにして得られたケラチン加水分解物は、分子中にメルカプト基を有するので、このケラチン加水分解物を希薄水溶液の状態で毛髪上に塗布または吹きつけ、該毛髪をロッドに巻きつけて水分を乾燥させると、該加水分解物中のメルカプト基が空気中の酸素あるいは酸化剤によって酸化され、層状に接しているケラチン加水分解物の他の分子のメルカプト基と架橋してジスルフィド結合を生成し、毛髪をカールしたままの状態でそ

のうゑに被膜を形成する。そして、この被膜は、ケラチン加水分解物の分子量が高い場合、水不溶性となる。

しかも上記のケラチン加水分解物は、その分子中にアミノ基およびカルボキシル基を有するので、それらがそれぞれ毛髪を構成するケラチン中のカルボキシル基およびアミノ基と結合して造塩するため、毛髪との結合が強固になり、水洗しても水不溶性であることと相まって容易には離脱しない。

このようにして、本発明によって得られるケラチン加水分解物は、毛髪に損傷を与えることなく、好適なウェーブ効果ないしはセット効果を付与し、しかもその効果を長期間持続する。したがって、このケラチン加水分解物を水その他の溶剤に溶解して、パーマネントウェーブ用剤またはセット剤として使用することができるし、また、このケラチン加水分解物を在来のパーマネントウェーブ用剤やセット剤に配合してその効果を高めることができる。

また本発明のケラチン加水分解物は毛髪に類似

本発明によって得られる分子中にメルカプト基を有するケラチン加水分解物は、上記のような特性を利用して、化粧品基剤として、コールドまたは加温式パーマネントウェーブ用第1剤または第2剤、ストレートパーマ液、セットローション、ヘアコンディショナー、セットまたはコンディショニングを目的とするムース剤、シェイビングフォーム、シェイビングローション、プレシェイビングローション、脱毛・除毛剤、脱毛、除毛を目的とするムース剤、シャンプー、リンス、ヘアローション、ヘアクリーム、美白化粧品、スキンローション、スキนครリーム、洗顔剤、フェイスローション、フェイスクリーム、角質除去剤などに応用される。

また、上記のように、ケラチンを水系溶媒中でメルカプタン類により還元する際に、その還元液を電解還元することによって得られたメルカプト基を有するケラチン加水分解物を酸化することにより、つまり、上記ケラチン加水分解物のメルカプタト基を酸化して、ジスルフィド結合を生成さ

した化学構造を有するので、これを毛髪に使用した際に従来の樹脂系セット剤のような異和感を感じさせないし、またペプチド結合を有するので、通気性を有し毛髪をむれさせることがない。

そして、本発明のケラチン加水分解物は、天然のタンパク質であるケラチンから誘導されるものであるから毛髪や皮膚に対する安全性が高く、また、メルカプト基に基づく還元性により、たとえばチオグリコール酸などのように刺激性や悪臭を有する物質が配合されている化粧品に配合すると、それらの刺激性や悪臭を低減する効果がある。

もとより、通常のペプチド（タンパク質加水分解物）と同様に毛髪のコンディショニング効果や毛髪を保護・強化する作用を有していて、毛髪に吸着して、毛髪に艶、柔軟性、潤いを付与し、毛髪の損傷を防止し、かつ損傷した毛髪を回復させる作用を有している。

また、皮膚に対しても親和性を有していて、皮膚に潤いと艶を付与し、かつ皮膚をなめらかにする。

せることにより、高収率で高品質のジスルフィド結合を有するケラチン加水分解物を得ることができる。

上記酸化には、酸素または空気などの酸素を含んだガスをメルカプト基を有するケラチン加水分解物の水溶液中に吹き込むか、あるいは、過酸化水素、臭素酸ナトリウムなどの臭素酸塩、その他の酸化剤が使用される。ただし、酸化反応による副生物が少なく、高収率でメルカプト基をジスルフィド結合に酸化し、反応後の系中に他の反応生成物を生じさせないようにするためには、酸素または酸素を含んだガスを吹き込む方法と過酸化水素を用いて酸化する方法が適している。

酸素または酸素を含んだガスを吹き込む方法では、泡ができるだけ細くなるようにして吹き込み、かつ攪拌するのが好ましい。酸化は室温で行うことができ、また、その際の液性としては、 $pH\ 2\sim 9$ 、特に $pH\ 5\sim 8$ にするのが好ましい。また、その際に、鉄、銅、ニッケル、コバルト、スズなどの重金属イオンを微量に存在させると、

酸化を促進するので、酸化が速くなる。

過酸化水素を用いて酸化する場合、過酸化水素の量は、1当量程度を必要最小限とし、過剰な酸化を防止するため、酸化時の温度は0～40℃、好ましくは0～30℃で、必要に応じて冷却するのが好ましく、また、酸化反応は、通常、2～24時間攪拌下に行われる。

上記のようにメルカプト基を酸化してジスルフィド結合を生成させたケラチン加水分解物は、メルカプト基を有するケラチン加水分解物とほぼ同様の用途に使用できるが、メルカプト基を有しないので、還元性がないため、単独でセッソーションや美白化粧品などには使用できない。このようなジスルフィド結合を有するケラチン加水分解物の用途としては、ヘアコンディショナー、コンディショニングを目的とするムース剤、シェイビングローション、プレシェイビングローション、脱毛・除毛剤、脱毛、除毛を目的とするムース剤、シャンプー、リンス、ヘアローション、ヘアクリーム、スキンローション、スキนครリーム、洗顔

電極面積：各 1.8 d m<sup>2</sup>

つぎに得られた濾液を限外濾過器〔アミコン社製、402型セル、ダイアフローメンブランUM-10（分画分子量10,000）〕を使用して限外濾過することによって、反応生成物の濃度を高くするとともに、尿素と還元剤を含む溶媒を濾去した。400 m lまで濃縮し、得られた濃縮液をセロファン透析チューブに詰め、0.1 Nギ（鏽）酸5 lで8時間透析し、さらに0.1 Nギ酸5 lで8時間透析を行った。

つぎに水酸化ナトリウムでこの液のpHを8にして、スブチリシン（菌産性の中性タンパク加水分解酵素）を10 m g加えて45℃で30分間加水分解を行った。塩酸でpH 2にし12時間静置してスブチリシンを失活させた後、再度pHを6にし電気透析して脱塩した。

使用された電気透析装置は、下記のとおりである。

型式：D O - C b（帝人エンジニアリング製）

膜名称：セレミオンC M VおよびA M V（旭硝

剤、フェイスローション、フェイスクリーム、角質除去剤などに使用され、また、還元剤と併用してパーマネントウェーブ用第1剤または第2剤、セッソー剤などにも使用することができる。

〔実施例〕

つぎに実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例 1

8 N尿素2 lに50%チオグリコール酸アンモニウム50 gを加え、水酸化ナトリウムでpH 9.0にした液に粉砕した羊毛 100 gを加えて分散させた後、この還元液を電解還元装置に通液し、電流1 Aでこの処理を3日間行ったのち、濾過して残渣を除去した。

使用された電解還元装置は、下記のとおりである。

装置名：湯浅アイオニクス製、MARK-

1 L 2室流動型電解装置

電 極：陽極＝T i - P t ほか、

陰極＝P b ほか

子銅製、商品名〕

膜寸法：18 cm × 12 cm

組込膜数：10対

電圧：30 V

陽極液：硫酸ナトリウム水溶液（無水硫酸ナトリウムとして約5%）

陰極液：硫酸ナトリウム水溶液（無水硫酸ナトリウムとして約5%）

得られた溶液を減圧濃縮して、濃度20%のケラチン加水分解物を得た。残渣の乾燥重量より求めた収率は56%であった。そして、このケラチン加水分解物の分子量をゲル濾過により測定したところ、平均分子量は2,500であった。また、得られたケラチン加水分解物をS-カルボキシメチル化したのち、アミノ酸分析により、S-カルボキシメチルシステインを定量したところ、全アミノ酸中、9.7モル%であり、得られたケラチン加水分解物中のシステイン量（つまり、メルカプト基を有するアミノ酸の量）が9.7モル%であることが明らかにされた。

## 比較例 1

電解還元を行わなかったほかは実施例 1 と同様にして濃度 20% のケラチン加水分解物の水溶液を得た。収率は 37% であった。得られたケラチン加水分解物のゲル濾過法による平均分子量は 1,900 であり、また、得られたケラチン加水分解物を S-カルボキシメチル化したのち、アミノ酸分析により、S-カルボキシメチルシステインを定量したところ、全アミノ酸中、8.6 モル% であった。

このように、この比較例 1 では、実施例 1 に比べて、収率が低く、また、得られたケラチン加水分解物のシステイン量が少なかった。これは、比較例 1 の場合、実施例 1 に比べて、還元・溶解が充分でないため、収率が低くなり、また還元が充分でないため、システイン量が減少したことによるものである。

## 比較例 2

チオグリコール酸アンモニウムの使用量を増量し、50% チオグリコール酸アンモニウムを 100 g にし、電解還元を行わなかったほかは実施例 1 と

実施例 1 と同様に電気透析して脱塩し、減圧濃縮して、濃度 20% のケラチン加水分解物の水溶液を得た。残渣の乾燥重量より求めた収率は 58% であった。得られたケラチン加水分解物のゲル濾過法による平均分子量は 1,200 であり、また、得られたケラチン加水分解物を S-カルボキシメチル化したのち、アミノ酸分析により、S-カルボキシメチルシステインを定量したところ、全アミノ酸中、9.8 モル% であった。

## 比較例 3

電解還元を行わなかったほかは実施例 2 と同様にして濃度 20% のケラチン加水分解物の水溶液を得た。収率は 35% であり、実施例 2 に比べて収率が低かった。得られたケラチン加水分解物のゲル濾過法による平均分子量は 950 であり、また得られたケラチン加水分解物を S-カルボキシメチル化したのち、アミノ酸分析により、S-カルボキシメチルシステインを定量したところ、全アミノ酸中、8.5 モル% であり、平均分子量、システイン量とも、実施例 2 に比べて低かった。

同様にして濃度 20% のケラチン加水分解物の水溶液を得た。収率は 42% であった。得られたケラチン加水分解物のゲル濾過法による平均分子量は 2,100 であり、また、得られたケラチン加水分解物を S-カルボキシメチル化したのち、アミノ酸分析により、S-カルボキシメチルシステインを定量したところ、全アミノ酸中、8.6 モル% であった。この比較例 2 では、還元剤のチオグリコール酸アンモニウムを増量したが、それでも収率は実施例 1 に及ばず、還元剤の増量だけでは本質的な解決策とならないことを示していた。

## 実施例 2

水 2 ℓ に塩酸システアミン 25 g を加え、水酸化ナトリウムで pH 9.0 にした液に、粉碎した羊毛 100 g とスブチリシン 50 mg を加えて分散させた後、この還元液を実施例 1 と同様の電解還元装置に通液し、電流 1 A でこの処理を 3 日間行ったのち、濾過して残渣を除去した。

つぎに、塩酸で pH 2 にし 12 時間静置してスブチリシンを失活させた後、再度 pH を 6 にし、実

## 比較例 4

塩酸システアミンの使用量を増量し、塩酸システアミンを 50 g にし、電解還元を行わなかったほかは実施例 2 と同様にして濃度 20% のケラチン加水分解物の水溶液を得た。収率は 38% であり、実施例 2 に比べて収率が低かった。得られたケラチン加水分解物のゲル濾過法による平均分子量は 1,000 であり、また、得られたケラチン加水分解物を S-カルボキシメチル化したのち、アミノ酸分析により、S-カルボキシメチルシステインを定量したところ、全アミノ酸中、8.6 モル% であり、平均分子量、システイン量とも、実施例 2 に比べて低かった。

## 実施例 3

実施例 1 で得られたメルカプト基を有するケラチン加水分解物（平均分子量 2,500 で、S-カルボキシメチルシステイン量 9.7 モル%）の濃度 20% 水溶液を pH 7.0 に調整して、この水溶液に酸素を 200 ml/分で 12 時間吹き込んだ。

得られたケラチン加水分解物の分子量をゲル濾



過により測定したところ、平均分子量は5,000であって、酸化により分子量が増加していた。

また、得られたケラチン加水分解をS-カルボキシメチル化操作をしたのち、アミノ酸分析により、S-カルボキシメチルシステインを定量したところ、S-カルボキシメチルシステインは検出されず、アミノ酸分析によるシスチン量は、9.7モル%であって、メルカプト基が酸化され、ジスルフィド結合が生成していることが確認された。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明によれば、ケラチン加水分解物の収率が向上する。また、得られるケラチン加水分解物中のシステイン量、つまりメルカプト基を有するアミノ酸量も増加する。

また、本発明によれば、還元液中の不活性ガスの吹き込みやキレート剤の添加が不要になり、また、還元液の再使用が可能なので、還元剤の使用量が減少すると共に、廃液処理の問題も解消する。

特許出願人 株式会社 成和化成

代理人 弁理士 三 輪 鐵 雄

